

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-206678
 (43)Date of publication of application : 18.12.1982

(51)Int.CI. C07D307/89

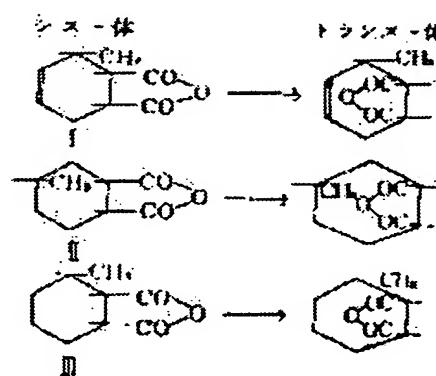
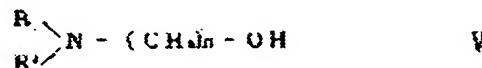
(21)Application number : 56-076190 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 19.05.1981 (72)Inventor : NAKAHARA TAKESHI
 AKIMA TOSHIO

(54) STEREOISOMERIZATION OF ACID ANHYDRIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a trans-form of the titled compound liquid at normal temperature useful for sealing electronic parts, etc., by subjecting cis-3-methyl- Δ 4-tetrahydrophthalic anhydride, etc. to stereoisomerization in the presence of a dialkylamino-alcohol under heating.

CONSTITUTION: 100pts.wt. cis-3-methyl- Δ 4-tetrahydrophthalic anhydride shown by the formula I, cis-4-methylhexahydrophthalic anhydride shown by the formula II, or cis-3-methylhexahydrophthalic anhydride shown by the formula III is isomerized in the presence of usually 0.01W5pts.wt, preferably 0.01W2pts.wt. dialkylamino-alcohol (e.g., N,N"-dimethyl ethanolamine, etc.) shown by the formula V under heating at 80W300° C, preferably 100W180° C into each trans-form of the compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭57-206678

⑯ Int. Cl.³
 C 07 D 307/89

識別記号

厅内整理番号
 7043-4C

⑯ 公開 昭和57年(1982)12月18日

発明の数 1
 審査請求 有

(全 4 頁)

⑯ 酸無水物の立体異性化方法

⑰ 特 願 昭56-76190

⑰ 出 願 昭56(1981)5月19日

⑰ 発明者 中原武

市原市五井南海岸14番地日立化
 成工業株式会社五井工場内

⑰ 発明者 秋間敏夫

市原市五井南横岸14番地日立化
 成工業株式会社五井工場内

⑰ 出願人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番
 1号

⑰ 代理人 弁理士 若林邦彦

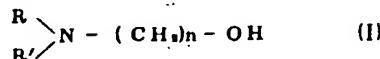
明細書

1. 発明の名称

酸無水物の立体異性化方法

2. 特許請求の範囲

1. シス-3-メチル-4-テトラヒドロ無水
 フタル酸、シス-4-メチルヘキサヒドロ無
 水フタル酸またはシス-3-メチルヘキサヒ
 ドロ無水フタル酸を一般式(I)



(ただし、式中 R および R' はアルキル基で
 あり、これらは同一でも異なつていてもよい。
 n は 1 ~ 10 の整数である。)

で表わされるジアルキルアミノアルコールの
 存在下に加熱してそれぞれのトランス体に異
 性化することを特徴とする酸無水物の立体異
 性化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、シス-3-メチル-4-テトラヒ
 ドロ無水フタル酸 (以下 cis-3 Me-4 -

THPA [I] と略記する)、シス-4-メチル
 ヘキサヒドロ無水フタル酸 (以下 cis-
 4 MHHPA [II] と略記する) またはシス-3
 -メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (以下 cis-
 3 MHHPA [III] と略記する) を立体異性化し
 てそれぞれのトランス体を得る方法に関するも
 のである。

上記 [I] ~ [III] の酸無水物は、ポリエステ
 ル樹脂の原料やエポキシ樹脂の硬化剤等として
 使用されるが、立体異性化を行なつてシス体と
 トランス体の混合物となすことにより、得られ
 た異性体混合物の融点が降下し室温で液状の酸
 無水物が得られることや、逆に室温で液状の酸
 無水物から固体の酸無水物を得ることができ
 ため、立体異性化を行なうことは工業的に見て
 も有用である。

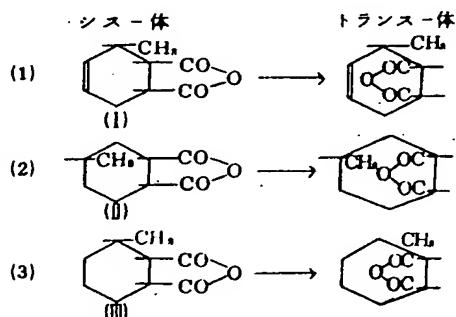
これらの酸無水物の立体異性化反応について
 は、デイビット・クレーン (David Craig)
 によりジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカ
 ル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.)

72巻1678~1681頁(1950年)に報じられたものがあり、この報告ではジブチルアニリンが異性化触媒として有効であることが開示されている。ところが、工業的規模で実施する際、ジブチルアニリンと酸無水物の蒸留による分離が困難であることがわかつた。すなわち微量のジブチルアニリンが得られた立体異性化物中に残存し、絶日的に着色せたり、エポキシ樹脂との配合物の安定性を低下させるなどの欠点がある。ジブチルアニリンに代る高沸点の3級アミンを異性化触媒として使用することにより酸無水物への混入はある程度避けることはできるが、異性化反応の際、重合体の生成といつた副反応が起り収率を低下させる。

重合体の副生量を減少させる異性化触媒として特開昭54-48739号公報では、アルカリ金属化合物が提案されているが、立体異性化により得られた酸無水物を電子部品封止用のエポキシ硬化剤やポリエステル樹脂原料として使用する際、微量のアルカリ金属の残存により電

〔1〕は1,3-ベンタジエンと無水マレイン酸とをディールスアルダー反応せしめることによつて容易に得ることができる。またcis-3MHHPA〔Ⅲ〕はたとえばラネーニックル触媒の存在下、〔1〕を水素添加反応せしめることによつて得られる。cis-4MHHPA〔Ⅱ〕はイソブレンと無水マレイン酸とのディールスアルダー反応生成物を〔Ⅲ〕と同様に水素添加反応せしめることによつて得ることができる。

本発明でいう〔1〕~〔Ⅲ〕のシス体からトランス体への立体異性化を構造式で略記すれば次の通りである。

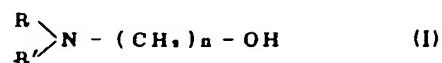


特開昭57-206678 (2)

触を起し故障の原因となるため好ましくない。

本発明者らは從来の欠点を改良し、しかも電子部品封止用にも適した酸無水物を提供するため立体異性化方法を種々検討した結果、ジアルキルアミノアルコールを異性化触媒として使用することにより達成しうることを見出して本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、cis-3Me-4'-THPA〔I〕、cis-4MHHPA〔Ⅱ〕またはcis-3MHHPA〔Ⅲ〕を一般式(I)



(ただし、式中RおよびR'はアルキル基であり、これらは同一でも異なつていてもよい。nは1~1'の整数である。)

で表わされるジアルキルアミノアルコールの存在下に加熱してそれぞれのトランス体に異性化することを特徴とする酸無水物の立体異性化方法に関するものである。

本発明で用いられるcis-3-Me-4'-THPA

本発明においては、かかる立体異性化反応が上記一般式(I)で表わされるジアルキルアミノアルコールの存在下に加熱することによつて進行する。用いられるジアルキルアミノアルコールの具体的な例としては、N,N'-ジメチルエタノールアミン、N,N'-ジエチルエタノールアミン、N-メチルN'-エチルエタノールアミン、N,N'-ジブロピルエタノールアミン、N,N'-ジブチルエタノールアミン、N,N'-ジエチルブタノールアミン、N,N'-ジメチルオクタノールアミンなどがある。

本発明においては、〔I〕、〔Ⅱ〕または〔Ⅲ〕の100重量部あたり通常0.01~5重量部、好ましくは0.01~2重量部のジアルキルアミノアルコールの存在下に80~300°C、好ましくは100~180°Cの温度下で反応が実施される。この際、ジアルキルアミノアルコールの量が少なすぎると活性が低く、多すぎると副生成物が増し、また、反応温度が低くなるにつれて異性化速度が遅くなり、逆に高くなると副反応により重合物の生成量が増加する。

その他の反応条件は特に制限はなく通常1～10時間反応させることが適切である。このような条件で異性化した場合、cis-3Me-4'-THPA および cis-4 MHHPAについて、シス-体とトランス-体の室温で液状の混合物が得られる。

また立体異性化にあたつて、[I]、[II]または[III]はそれぞれ単独でまたは二種以上の混合物として用いてもよいが、これらとシス-4-メチル-4'-テトラヒドロ無水フタル酸（以下 cis-4 Me-4'-THPA [N] と略記する。）、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等の他の酸無水物との混合物であつてもよい。特に[I]と[N]との混合比率が重量比で 6.5 : 3.5 ～ 7.5 : 2.5 の混合物を本発明の方法で立体異性化すると -15℃で少なくとも 15 日間放置しても結晶の析出のない室温で液体の酸無水物を得ることができる。

実施例 1

-4'-THPA が 26.5 重量%， trans-3 Me-4'-THPA が 73.5 重量% からなることを確認した。得られた立体異性化物を室温で 1 ヶ月放置したところ茶褐色に変色した。

実施例 2

攪拌機付き 100 ml 四つロフラスコに融点 6.5 ℃ の cis-4 Me-4'-THPA 3.21 g および融点 6.1 ℃ の cis-3 Me-4'-THPA 6.79 g をとり、さらにジメチルアミノエタノール 0.1 g を添加し、140℃で 4 時間加熱した。得られた反応液を真空蒸留して真空度 2 mmHg での沸点が 118 ～ 123 ℃ の留分を集めたところ 96.7 g の無色透明な液体が得られた。

このものを -15℃で 15 日間放置しても結晶の析出はなかつた。

実施例 3

cis-3 MHHPA 100 g とジメチルアミノエタノール 0.5 g の混合物を 175℃で 4 時間加熱したところ一部油状物質を含んだ白色の結晶固体が得られた。ろ過により油状物質を分離したとこ

特開昭57-206678 (3)

攪拌機付き 100 ml 四つロフラスコに融点 6.1 ℃ の cis-3 Me-4'-THPA 100 g とジメチルアミノエタノール 0.1 g をとり、140℃で 4 時間加熱した。得られた反応液を真空蒸留して真空度 1 mmHg での沸点（以下 b₁ と表示する。）106 ～ 108 ℃ の留分を集めたところ 98.2 g の無色透明な液体が得られた。

ガスクロマトグラフィー分析により、cis-3 Me-4'-THPA が 25.6 重量%， trans-3 Me-4'-THPA が 74.4 重量% からなることを確認した。なお得られた立体異性化物を室温で 1 ヶ月放置しても変色はなかつた。

比較例 1

実施例 1 のジメチルアミノエタノールの代りにジブチルアニリンを用い、ジブチルアニリン 1 g と cis-3 Me-4'-THPA 100 g との混合物を 175℃で 4 時間加熱した。得られた反応液を真空蒸留して b₁ が 105 ～ 109 ℃ の留分を集めたところ、86.9 g の淡黄色透明な液体が得られた。ガスクロマトグラフィー分析により、cis-3 Me-

-4'-THPA が 26.5 重量%， trans-3 MHHPA が 68 g 得られた。

以上より明らかのように、本発明の異性化方法によれば、従来公知のジブチルアニリン触媒を用いる場合に比べて淡色を立体異性化物が得られ、しかも長期間放置しても変色のない立体異性化物が得られる。これは本発明で用いるジアルキルアミノアルコールが異性化反応時、cis-3 Me-4'-THPA、cis-4 MHHPA あるいは cis-3 MHHPA などの酸無水物と反応し高沸点化合物を生成し、蒸留時に留出しないためと考えられる。本発明により立体異性化し、蒸留して得られた酸無水物はエポキシ樹脂と混合した場合、ポットライフが長い。しかし従来公知のジブチルアニリン触媒は、蒸留精製時に共沸し、得られた立体異性化物の安定性の低下（経日着色、炭酸ガスの発生等）とともに、たとえばエポキシ樹脂の硬化剤として使用した場合、エポキシ樹脂と硬化剤の配合物のポットライフが低下するなどの欠点がある。また本発明の異性化方法によれば、異性化時に副

特開昭57-206678 (4)

生する重合物がジブチルアニリン触媒を用いる場合に比べて極めて少なく工業的に実施する場合等に経済的に有利となる。

代理人 弁理士 若林 邦彦

